



TITLE:

# Chemistry of Stable Open-shell Porphyrinoids( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Shimizu, Daiki

---

CITATION:

Shimizu, Daiki. Chemistry of Stable Open-shell Porphyrinoids. 京都大学, 2019, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21591>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	清水 大貴
論文題目	Chemistry of Stable Open-shell Porphyrinoids (安定な開殻ポルフィリン類縁体の化学)		
(論文内容の要旨)			
<p>安定有機ラジカルは不対電子に由来した磁性、開殻電子構造に由来する優れた酸化還元特性、項間交差による失活が無い二重項状態に由来する吸収発光特性など魅力的な性質を持つことから、次世代の機能性材料として注目を集めている。一方で、有機ラジカルは本質的に高い反応性を有するため、その機能化にはラジカルを有効に安定化できる分子骨格の探索が課題となっている。申請者は有効に共役した広いπ電子系を有するポルフィリンが、有機ラジカルを効率的に安定化し、またその機能性と組み合わせることで新たな材料化学を切り開けるのではないかと考え、ポルフィリンのラジカル安定化能力の調査とその機能化に取り組んだ。</p> <p>まず、サブポルフィリン-メゾアミニルラジカル合成を目指してメゾアミノサブポルフィリンを酸化鉛(IV)によって酸化したところ、酸化的二量化によりアゾサブポルフィリンが高収率で得られた。この反応の中間体としてアミニルラジカルが存在が示唆されたが、その安定化のためには二量化を阻害する必要があることが考えられた。そこでこの二量化を防ぐため、窒素上に嵩高い置換基を有するサブポルフィリン-メゾアミニルラジカルを合成した。その結果、空気や水に安定なアミニルラジカルが得られた。得られた安定アミニルラジカルの各種物性測定や結晶構造解析にも成功した。</p> <p>次に安定高スピン化学種を志向し、ベンゼン-1,3,5-トリアミニルラジカル縮環ポルフィリン三量体を設計・合成した。得られたトリラジカルは想定通り空気下で取り扱いができるほどの高い安定性を示した。その構造や固体中でのパッキングは単結晶X線結晶構造解析により決定しており、ESRおよびSQUIDを用いた磁気測定により<math>J/k_B = +125\text{ K}</math>の大きな分子内スピン間相互作用を有する基底四重項化学種であることが明らかとなった。</p> <p>さらにポルフィリン-Ni(II)錯体の配位誘起スピン状態変化に注目し、ジポルフィリニルアミニルラジカル-Ni(II)錯体を合成したところ、軸配位子がない状態ではアミニルラジカルに由来する二重項(<math>S = 1/2</math>)状態であるのに対し、軸配位子を添加した場合には2つの高スピンNi(II)をラジカルが強磁性的に架橋した六重項状態(<math>S = 5/2</math>)となった。またこの変化が可逆的であることも明らかにした。</p> <p>ラジカルに限らない不安定化学種の安定化にポルフィリンが利用できないかという着想から、ナイトレニウムイオン種の合成を検討した。ナイトレニウムイオンはカルベンの窒素等電子体であり、生化学や合成化学上の重要な反応中間体である。非常に電子不足であり反応性が高いことから、その安定化には窒素中心に直接アミノ基を結合させる方法のみが知られていた。本研究で安定なジポルフィリニルアミニルラジカルを合成し、これを一電子酸化したところ対応するポルフィリンによって安定化されたナイトレニウムイオン種が良好な収率で得られた。このナイトレニウムイオンはシリカゲルでの精製が可能であるほか、高温条件やメタノール中でも安定であることが分かった。また、アミニルラジカルのプロトン化によりナイトレニウムイオンが生じるなど興味深い現象も明らかになった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、サブポルフィリンとの共役による熱力学的な安定化と置換基による速度論的な安定化を適切に組み合わせることで、安定化されたアミノラジカル合成に成功した。活発に研究が行われてきたオキシラジカルとは対照的に、隣接したヘテロ原子のない安定なアミノラジカルはその安定化が困難であり、申請者の合成した分子が3例目となる。これはポルフィリン類縁体の高いラジカル安定化能力を示しており、重要な知見である。また本研究の過程において、アゾベンゼンのサブポルフィリン類縁体であるアゾサブポルフィリンの合成も達成された。各種測定の結果、励起状態での異性化が起こらないことや、アゾ架橋による2つのサブポルフィリン間の有効な共役が示された。

申請者はこのラジカル安定化能力を利用し、ベンゼン-1,3,5-トリアミノラジカルをポルフィリンとの縮環構造に埋め込んだ安定なトリラジカル種の合成に成功した。また各種測定により、分子内にはたらくスピン間相互作用が強磁性的であることを明らかにした。これは、非局在型 $\pi$ ラジカルにおいても適切な安定化を行うことで基底高スピン状態と高い安定性を両立できることを示した興味深い知見である。

さらに申請者は、ポルフィリン-ニッケル錯体の配位誘起スピン状態変化と高スピンニッケル中心とポルフィリンに非局在化したラジカルとの強い強磁性相互作用に注目し、配位子の添加と脱離という容易かつ可逆な操作によってそのスピン状態を大きく変化させる錯体を得ることに成功した。これはポルフィリン類縁体の特徴である環内部への元素の取り込みを利用したものであり、一般的な $\pi$ ラジカルとは一線を画す斬新な機能化であると言える。

これら安定ラジカルの研究に加え、申請者はポルフィリンが他の不安定化学種の安定化に利用できることを提案した。実際にポルフィリンによって安定化されたナイトレニウムイオンの合成と単離に成功し、この化学種が空気や水に対して高い安定性を示すことを明らかにした。これは窒素中心に直接アミノ基が結合していないナイトレニウムイオンを初めて単離・構造決定した例である。また、対応するアミノラジカル種のプロトン化によっても同様のナイトレニウムイオンが生成するなど、新たな反応性を見出したことも特筆すべきである。

以上のように申請者は、ポルフィリン類縁体が有するラジカル安定化能力の一般性を明らかにし、この性質に基づいた新たな機能性分子系の創製に取り組んだ。一連の研究によって得られた知見は、ポルフィリン類縁体を含む非局在型 $\pi$ ラジカルを基盤とする開殻電子系の構築や、不安定化学種の安定化における分子設計指針を示す重要なものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降